



ÖSTERREICHISCHES  
PATENTAMT

(51) Int.Cl<sup>3</sup>: C07C 069/736  
// A01N 039/02

C07C 121/75

124BD122x111+69/66C

⑯ AT PATENTSCHRIFT

⑯ Nr. 367 390

⑦ Patentinhaber: CIBA-GEIGY AG  
BASEL, SCHWEIZ

⑤ Gegenstand: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG NEUER ALFA-(3-PHOXY-PHOXY)-ALKANCARBONSÄUREDERIVATE

⑥ Zusatz zu Patent Nr.

⑦ Ausscheidung aus: 1625/78

⑧ ⑨ Angemeldet am: 1978 03 07,

92/80

⑩ Ausstellungsriorität:

⑪ ⑫ ⑬ Unionspriorität:

⑭ Beginn der Patentdauer: 1981 11 15

Längste mögliche Dauer:

⑮ Ausgegeben am: 1982 06 25

⑯ Erfinder:

DOC

⑰ Abhängigkeit:

⑲ Druckschriften, die zur Abgrenzung vom Stand der Technik in Betracht gezogen wurden:

8691 / ADF
PIÈCES A RETOURNER A
S. A. Fedit - Loriot
Cabinet Guerbilsky)

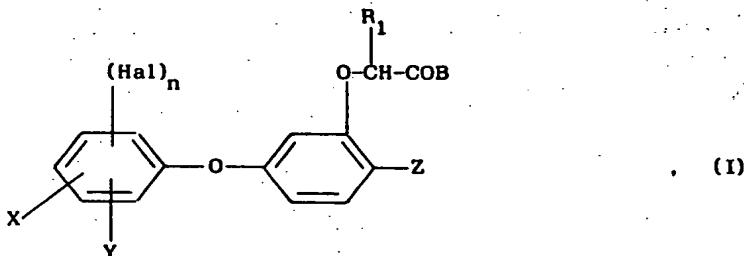
A1 367 390

Berlin

C07C 69/230  
C07C 69/31

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung neuer  $\alpha$ -(3-Phenoxyphenoxy)alkancarbonsäurederivate mit einem zum 3-Phenoxyrest paraständigen Substituenten im  $\alpha$ -Phenoxyrest. Diese Verbindungen zeichnen sich durch ausgezeichnete herbizide Wirkung aus und eignen sich zur selektiven Bekämpfung von Unkräutern in Kulturpflanzungen.

5 Die neuen  $\alpha$ -(3-Phenoxyphenoxy)alkancarbonsäurederivate entsprechen der allgemeinen Formel



worin B eine Gruppe  $-\text{ON}=\text{C}(\text{R}_2)_2$ ,  $-\text{OR}_3$ ,  $-\text{SR}_4$  oder  $-\text{NR}_5\text{R}_6$ , Hal Halogen, n eine ganze Zahl von 0 bis 3, X Wasserstoff oder die Trifluormethylgruppe, Y Wasserstoff oder die Cyanogruppe, Z Halogen oder die Cyanogruppe,  $\text{R}_1$  Wasserstoff oder  $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-Alkyl}$ ,  $\text{R}_2$   $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-Alkyl}$  und  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  Wasserstoff, 10  $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-Alkyl}$ , das gegebenenfalls durch Halogen, Cyano,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-Alkoxy}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-Alkylthio}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-Alkanoyl}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-Alkoxy carbonyl}$ , Bis( $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-alkyl}$ )amino, Phenyl oder einem 5- bis 6gliedrigen heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls Sauerstoff als weiteres Heteroatom beinhaltet, substituiert ist,  $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-Alkenyl}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-Alkinyl}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-Cycloalkyl}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-Cycloalkenyl}$ , Phenyl, das gegebenenfalls durch  $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-Alkyl}$  oder  $\text{NO}_2$ , ein - oder mehrfach substituiert ist, und  $\text{R}_5$  und  $\text{R}_6$  Wasserstoff 15 oder  $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-Alkyl}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-Alkoxyalkyl}$  oder  $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-Alkoxy}$ , wobei zwei Alkylreste  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, auch einen Heterocyclus bilden können, der 5 bis 6 Ringglieder hat und gegebenenfalls als weiteres Heteroatom Sauerstoff enthält, bedeuten, mit der Maßgabe, daß, wenn X eine zur Phenoxybindung paraständige Trifluormethylgruppe darstellt, (Hal)<sub>n</sub> und Y nicht in ortho-Stellung zu dieser Phenoxybindung sich befindliche Substituenten-Kombinationen Chlor-Halogen oder Chlor-Wasserstoff sein dürfen.

In dieser Formel sind die Alkylreste sowohl verzweigt wie unverzweigt und enthalten die gegebene Anzahl Kohlenstoffatome. Die Reste  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  sind bevorzugt Wasserstoff oder  $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-Alkyl}$ -reste. Einzelne unter ihnen können jedoch auch cycloaliphatisch, vorzugsweise Cyclopropyl oder Cyclohexyl, aromatisch, vorzugsweise ein gegebenenfalls substituierter Phenylrest, araliphatisch, 25 vorzugsweise gegebenenfalls substituiertes Benzyl sein oder zwei Alkylreste können zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, auch einen Heterocyclus bilden, der vorzugsweise 5 bis 6 Ringglieder und gegebenenfalls bis zu zwei weitere Heteroatome enthält.

Aus den DE-OS 2136828, 2223894, 2433067 und 2531643 sind ähnliche Phenoxyphenoxy-alkancarbonsäurederivate bekanntgeworden, welche aber den Alkancarbonsäurerest in para-Stellung 30 tragen.

Diese bekannten Verbindungen besitzen eine spezielle Gräserwirkung und eignen sich zur selektiven Bekämpfung von Ungräsern in mono- und dikotylen Kulturpflanzen. Sie wirken jedoch gegen dikotyle Unkräuter überhaupt nicht oder nur in sehr hohen Aufwandmengen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß die neuen  $\alpha$ -(3-Phenoxyphenoxy)alkancarbon-35 säurederivate der Formel (I), welche den Alkancarbonsäurerest in meta-Stellung haben, sich ausgezeichnet zur Bekämpfung von dikotylen Unkräutern in vorwiegend monokotylen Kulturen wie Getreide, (Weizen, Gerste, Sorghum), Mais, sowie von Sagittaria und Cyperus Arten in Reis sowie auch vereinzelt zur selektiven Unkrautbekämpfung in dikotylen Kulturen, wie Zuckerrüben, Soja, Baumwolle eignen. Es wurde eine besonders gute Verträglichkeit gegenüber Reis festgestellt, sowohl gegen 40 "Trockenreis" wie auch gegenüber verpflanztem "Wasserreis".

Am wirksamsten haben sich die Verbindungen der Formel (I) gegen folgende dicotyle Unkräuter erwiesen: Sagittaria pygmaea, Sinapis alba, Sida spinosa, Sesbania exaltata, Ipomoea purpurea, Galium aparine, Chrysanthemum leucum, Abutilon, Solanum nigrum, Ammania indica, Rotala indica, Cyperus difformis, Blatine triandra, Lindernia procumbens usw.

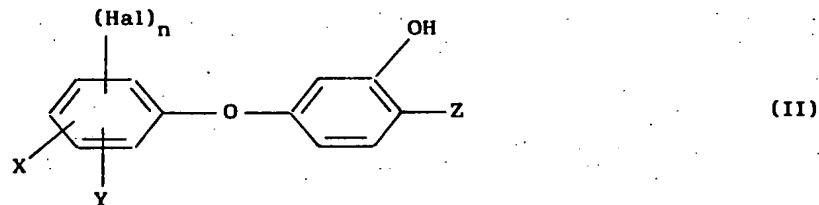
kan-  
rest.  
zur  
el  
Die neuen Verbindungen wirken zwar auch gut im Vorauflaufverfahren, das Nachauflaufverfahren hat sich jedoch als besonders wirkungsvoll und zweckmäßig erwiesen.

Einige der neuen Wirkstoffe eignen sich auch für die Désiccation und Defoliation von Baumwoll- oder Kartoffelkulturen, kurz bevor deren Ernte.

5 Die Aufwandmengen an Herbizid pro Hektar schwanken je nach Aktivität des eingesetzten Wirkstoffes, Bodenbeschaffenheit, Klima- und Witterungsbedingungen, Art und Zeitpunkt der Anwendung und Art der Kultur und der zu bekämpfenden Unkräuter zwischen 0,1 und 10,0 kg und liegen vorzugsweise zwischen 0,5 und 4,0 kg.

10 Die Herstellung der neuen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) erfolgt nach den für solche Synthesen an sich bekannten Methoden. Die letzte Stufe der Synthese besteht jeweils in folgendem Reaktionsschritt und stellt das erfundungsgemäße Verfahren dar.

Das Verfahren zur Herstellung der neuen  $\alpha$ -(3-Phenoxyphenoxy)alkancarbonsäurederivate der allgemeinen Formel (I) ist dadurch gekennzeichnet, daß man einen substituierten 3-Hydroxydiphenyläther der allgemeinen Formel



mit einem  $\alpha$ -Halogenalkancarbonsäurederivat der allgemeinen Formel



in Gegenwart einer Base umsetzt, wobei Hal Halogen und R<sub>1</sub>, X, Y, Z und n wie unter Formel (I) definiert sind und Alk Alkyl bedeutet, wonach man nötigenfalls den erhaltenen Alkylester verseift 20 und die so erhaltene freie Säure neuerlich verestert oder in ein Amid umwandelt.

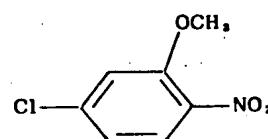
In den Formeln (II) und (III) der Ausgangsstoffe haben n und die Reste B, X, Y und Z die unter Formel (I) angegebenen Bedeutungen und Hal steht für ein Halogenatom, wie Chlor, Brom usw.

Die genannte Umsetzung kann in An- oder Abwesenheit von gegenüber den Reaktionsteilnehmern inertien Lösungs- oder Verdünnungsmitteln durchgeführt werden, bevorzugt sind polare organische 25 Lösungsmittel wie Methyläthylketon, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid usw. Die Reaktionstemperaturen liegen zwischen 0 und 200°C, vorzugsweise 20 bis 100°C, und die Reaktionsdauer beträgt je nach Ausgangsstoff, gewählter Umsetzungstemperatur und Lösungsmittel zwischen 1 h und mehreren Tagen. Man arbeitet in der Regel bei Normaldruck. Als Basen (Kondensationsmittel) für die Umsetzung kommen die üblichen, wie z.B. KOH, NaOCH<sub>2</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Kalium-tert.butylat usw. 30 aber auch organische Basen wie Triäthylamin usw. in Betracht.

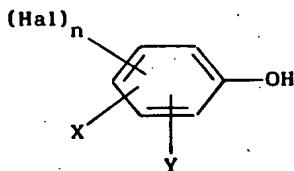
Die Ausgangsstoffe der Formel (III) sind bekannt oder können nach üblichen Verfahren leicht hergestellt werden. Ebenso sind viele Ausgangs-Phenole der Formel (III) bereits bekannt.

Noch nicht beschriebene Phenoxyphenole der Formel (II) lassen sich nach üblichen Methoden und Techniken leicht herstellen, wie z.B. in DE-OS 2433066 und 2433067 beschrieben ist.

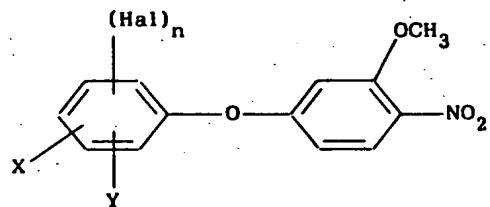
35 So kann z.B. 2-Methoxy-4-chlor-nitrobenzol der Formel



mit einem Phenol der Formel

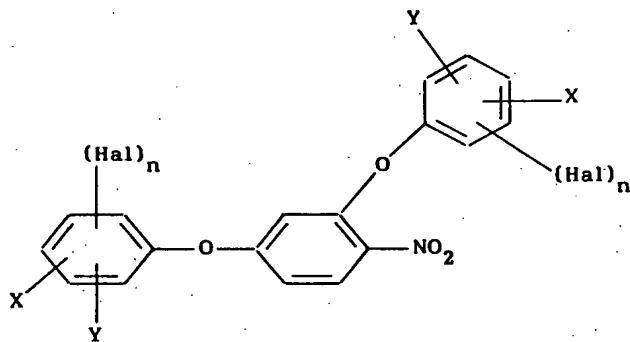


in alkalischem Milieu zur Nitroverbindung der Formel



5 umsetzen, z.B. entsprechend den Angaben in DE-OS 2304006.

Dieselbe Nitroverbindung B erhält man auch durch Umsetzung von 2 Mol eines Phenols der Formel (IV) mit 2,4-Dichlornitrobenzol, wobei als Zwischenprodukt eine Verbindung



entsteht, die dann durch Erhitzen mit Methanol und KOH in Dioxan zur Methoxyverbindung V 10 "umgeäthert" wird (Methode beschrieben in DE-OS 2533172).

Das so erhaltene nitrierte substituierte Zwischenprodukt V wird durch eine übliche Reduktion der Nitrogruppe zum entsprechenden Amin umgesetzt, das anschließend in das Diazoniumsalz (z.B. Diazoniumchlorid) überführt wird.

Schließlich wird die Diazogruppe des Diazoniumsalzes nach üblichen Methoden durch die Cyanogruppe oder durch ein Halogenatom 15 ersetzt.

Die Reduktion der Nitrogruppe in V wird entweder mit Wasserstoff katalytisch (z.B. wie Raney-Nickel) in Lösung in einem inerten Lösungsmittel oder durch allmähliches Zusetzen von V zu einem Gemisch aus Eisenpulver und verdünnter Salzsäure bei erhöhter Temperatur durchgeführt.

Die Diazotierung des erhaltenen Amins erfolgt in üblicher Weise in Lösung in verdünnter Salzsäure durch tropfenweise Zugabe einer wässrigen  $\text{NaNO}_2$ -Lösung bei Temperaturen unter 5°C.

Der Austausch der Diazogruppe durch die Cyanogruppe erfolgt durch tropfenweise Zugabe des Diazoniumsalzes zu einer wässrigen Lösung von  $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$  oder durch Zugabe von Kupferpulver und Kupfer-I-cyanid zur Diazoniumsalzlösung. Diese Umsetzungen zu p-Cyanodiphenyläther, ausgehend von substituierten p-Nitrodiphenyläthern sind bereits in DE-OS 1912600 beschrieben worden.

25 Der Austausch der Diazogruppe durch Chlor erfolgt durch Eintragen von Kupferchlorür ( $\text{CuCl}$ ) und fein verteilt Kupferpulver in die Diazoniumchloridlösung. Der Ersatz der Diazogruppe durch Brom erfolgt am besten durch Zusatz von  $\text{KBr}$  und  $\text{CuBr}$  zu einer Diazoniumsalzlösung, während der Ersatz durch Jod schon durch Einwirkung von Kaliumjodid auf das Diazoniumsalz erfolgen kann.

Das für Z stehende Halogenatom kann auch durch Halogenierung des in 4'-Stellung unsubstituierten Diphenyläthers erhalten werden.

Um schließlich aus den so hergestellten Verbindungen das entsprechende freie Ausgangsphenol der Formel (II) zu erhalten, wird die meta-ständige Ätherschutzgruppe (-O-CH<sub>3</sub>) gespalten, z.B. mittels HBr in Eisessig.

In den nachfolgenden Beispielen wird die Herstellung einiger Phenoxyphenoxy-alkancarbon-säurederivate der Formel (I) veranschaulicht. Weitere in entsprechender Weise hergestellte Wirkstoffe sind in der anschließenden Tabelle aufgeführt. Temperaturen sind in Celsius-Graden angegeben.

10 Beispiel 1: 3-(2',-4'-Dichlorphenoxy)-α-(6-chlorphenoxy)-propionsäuremethylester

a) 128,5 g durch Reduktion von 2,4-Dichlor-3'-methoxy-4'-nitro-diphenyläther erhaltenen 2,4-Dichlor-3'-methoxy-4'-amino-diphenyläther werden unter Erhitzen in 1250 ml Eisessig und 115 ml konz. HCl gelöst. Unter gutem Rühren wird auf 0 bis 5° abgekühlt, wobei das Hydrochlorid als feiner krist. Niederschlag ausfällt. Die Suspension wird mit 113 ml 4n-Natriumnitritlösung diazotiert, 15 wobei man eine klare Lösung erhält. Der Nitritüberschuß wird nach 2 h mit Sulfaminsäure entfernt. Die so erhaltene Diazolösung tropft man bei 70 bis 75° in eine Lösung von 88 g Kupfer-I-chlorid in 750 ml konz. Salzsäure, erhitzt darauf 20 min auf 85 bis 90° und versetzt das Reaktionsgemisch mit 1900 ml Wasser. Nach dem Abkühlen extrahiert man das Rohprodukt mit Toluol. Die Ausbeute an 2,4,4'-Trichlor-3'-methoxy-diphenyläther beträgt 124 g oder 90,8% d.Th.

20 b) 124 g des unter a) erhaltenen Rohprodukts werden in 1500 ml Eisessig gelöst und nach Zugabe von 450 ml HBr-48%ig während 19 h auf Rückflußtemperatur erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert und das so erhaltene ölige Produkt mit Toluol extrahiert. Nach dem Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird das organische Lösungsmittel abdestilliert. Man erhält durch Destillation im Hochvakuum 91,6 g 2,4,4'-Trichlor-3'-hydroxydiphenyläther mit einem 25 Siedepunkt von 157° bei 0,03 mbar.

c) 15 g 2,4,4'-Trichlor-3'-hydroxy-diphenyläther werden nach Zugabe von 50 ml 2-Brom-propionsäure-methylester, 27 g Kaliumcarbonat und einer Spatelspitze Kaliumjodid über Nacht bei 80° gerührt. Das Reaktionsprodukt wird mit 100 ml Aceton verdünnt und abfiltriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand im Hochvakuum destilliert, man erhält 14 g 30 3-(2',4'-Dichlorphenoxy)-α-(6-chlorphenoxy)-propionsäure-methoxyester mit einem Kp. von 171 bis 172° bei 0,12 mbar.

Beispiel 2: 3-(2',4'-Dichlorphenoxy)-α-(6-chlorphenoxy)-propionsäure

37,6 g (0,1 Mol) 3-(2',4'-Dichlorphenoxy)-α-(6-chlorphenoxy)-propionsäure-methylester werden in 150 ml Methanol gelöst und mit 20 ml 45%iger Natriumhydroxydlösung versetzt. Es wird 1/2 h 35 bei 50° gerührt, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in Wasser gelöst. Nach Ansäuern mit konz. Salzsäure fällt das Produkt kristallin aus. Ausbeute: 25,5 g. Fp.: 106 bis 109°.

Beispiel 3: 3-(2',4'-Dichlorphenoxy)-α-(chlorphenoxy)-propionsäure-allylester

a) 85,5 g gemäß Beispiel 2 erhaltene 3-(2',4'-Dichlorphenoxy)-α-(chlorphenoxy)-propionsäure werden in 360 ml Benzol gegeben und nach Zugabe von 2 ml Pyridin und 62 ml Thionylchlorid 40 3 h bei 70° gerührt. Anschließend wird am Rotationsverdampfer eingedampft und das erhaltene Öl direkt weiter verarbeitet.

b) 30 g des so erhaltenen Säurechlorids und 5,8 g Allylalkohol werden in 120 ml Toluol vorgelegt und bei 10 bis 20° unter gutem Rühren 13,2 g Triäthylamin zugetropft. Nach Ausrühren bei Raumtemperatur über Nacht gibt man 50 ml Wasser zu, trennt die organische Phase ab und trocknet sie über Natriumsulfat. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man 29,8 g 3-(2',4'-Dichlorphenoxy)-α-(6-chlorphenoxy)-propionsäureallylester als viskoses Öl.

Analyse:

berechnet: C 53,83% H 3,76%

gefunden: C 54,1% H 3,9%

50 Beispiel 4: 3-(2',4'-Dichlorphenoxy)-α-(6-chlorphenoxy)-propionsäure-N-methyl-methoxyamid

13 g O,N-Dimethylhydroxylamin werden in 100 ml Toluol vorgelegt und bei 5 bis 20° 30 g des

unter 2) erhaltenen Säurechlorids gelöst in 140 ml Toluol, zugetropft. Man röhrt 2 h bei Raumtemperatur nach, versetzt das Reaktionsgemisch mit 50 ml Wasser und trennt die organische Phase ab. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man 30,2 g Öl, das im Hochvakuum destilliert wird. Kp.: 205° bei 0,05 mbar. Ausbeute: 22,2 g Titelverbindung.

5 Beispiel 5: 3-(2',4'-Dichlorphenoxy)- $\alpha$ -(cyanophenoxy)-propionsäure-methylester

a) In einem 1,5 l Sulfierkolben werden 56,8 g 2,4-Dichlor-3'-methoxy-4'-amino-diphenyläther in 240 ml Wasser vorgelegt. Dazu gibt man langsam 123 g konz. Schwefelsäure, wobei die Temperatur auf 75° steigt und Lösung eintritt. Nach Abkühlen fällt das Sulfat als dicker Brei an, der mit 200 ml Eiswasser verdünnt wird. Der auf 0 bis 5° gekühlte Brei wird innerhalb zirka 30 min 10 mit 66 ml 20%iger Nitritlösung diazotiert. Nach einstündigem Rühren gibt man eine Lösung von 36 g Kaliumjodid in 55 ml Wasser zu. Es bildet sich nach kurzer Zeit eine nur schwer rührbare Masse, die mit 300 ml Toluol versetzt wird. Nach Ausröhren über Nacht trennt man die organische Phase ab und erhält nach Abdestillieren des Lösungsmittels 75 g 2,4-Dichlor-3'-methoxy-4'-jod-diphenyläther als dunkles Öl, das im Hochvakuum destilliert wird. Kp. 174 bis 180° bei 0,3 mbar.

15 b) 63 g dieses 2,4-Dichlor-3'-methoxy-4'-joddiphenyläthers werden in 135 ml N'-Methyl-2-pyrrolidon in einem 500 ml Sulfierkolben vorgelegt. Unter gutem Rühren gibt man langsam 16,9 g Kupfer-I-cyanid zu. Das Reaktionsgemisch wird unter schwachem Stickstoffstrom auf 140° Badtemperatur geheizt und während 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das entstandene Kupfer-I-jodid abfiltriert. Das Filtrat wird in eine 20 Mischung von 270 g Eis und 90 ml Ammoniaklösung (25%) eingerührt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und aus Alkohol/Wasser umkristallisiert. Man erhält so 46,5 g 2,4-Dichlor-3'-methoxy-4'-cyan-diphenyläther.

c) 15 g des so erhaltenen Diphenyläthers werden in 80 ml Essigsäure-anhydrid und 185 ml Eisessig gelöst und nach Zugabe von 36 ml 57%iger Jodwasserstoffsäure während 24 h unter Stickstoff bei 120° Badtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert und das so erhaltene ölige Produkt mit Toluol extrahiert. Man erhält so 14 g 2,4-Dichlor-3'-hydroxy-4'-cyanidphenyläther als hochviskoses Öl.

d) 14 g des so erhaltenen Phenols werden wie beschrieben, mittels 2-Brompropionsäuremethylester umgesetzt. Das roh erhaltene Öl wird an Aluminiumoxyd gereinigt. Man erhält so 10 g 3-(2',4'-Dichlorphenoxy)- $\alpha$ -(6-cyanphenoxy)-propionsäure-methylester mit dem Brechungsindex n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,5532.

Beispiel 6: 3-(2'-Cyan-4'-chlor-phenoxy)- $\alpha$ -(6-chlorphenoxy)-propionsäure-methylester

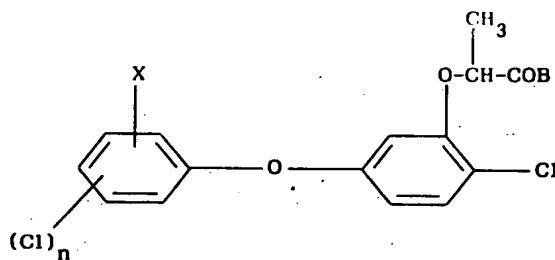
a) 66 g Resorcin werden in 220 ml Dimethylsulfoxid vorgelegt und unter Rühren mit 37,4 g Kaliumhydroxyd (Pulver) versetzt, wobei die Temperatur bis auf 55° steigt. Das Gemisch wird 35 30 min bei 60° gehalten und dann mit 51,6 g 2,5-Dichlorbenzonitril portionsweise versetzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 7 h bei 90° gerührt und nach dem Erkalten in Eis/Wasser gegossen. Nach dem Einstellen auf einen pH-Wert 6 mit konz. Salzsäure fällt zuerst ein braunes Öl aus, das bald kristallin wird. Man kristallisiert aus Äthanol/H<sub>2</sub>O und erhält 49,6 g 3-(2'-Cyan-4'-chlor-phenoxy)-phenol mit einem Fp. von 118 bis 120°.

40 b) 40 g dieses 3-(2'-Cyan-4'-chlor-phenoxy)-phenols und 24,8 ml Triäthylamin werden in 200 ml Tetrahydrofuran vorgelegt und unter Rühren mit 12,2 ml Acetylchlorid tropfenweise versetzt (Eisbadkühlung). Danach wird das Reaktionsgemisch 8 h lang bei Raumtemperatur weitergerührt. Nach dem Abfiltrieren dampft man unter Vakuum ein und erhält 45 g 3-Acetoxy-2'-cyan-4'-chlor-diphenyläther. Fp. : 64,5°.

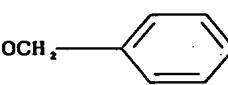
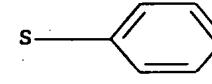
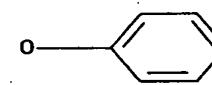
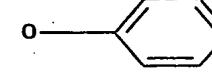
45 c) 10 g dieses 3-Acetoxy-2'-cyan-4'-chlor-diphenyläthers werden in 100 ml Essigsäure vorgelegt. Bei 20° wird solange Chlor eingeleitet, bis kein Ausgangsmaterial mehr im Gaschromatograph nachzuweisen ist. Nach dem Eindampfen destilliert man im Hochvakuum und erhält 7 g 3-Acetoxy-2'-cyan-4,4'-dichlordiphenyläther. Kp.: 174°/0,05 mbar.

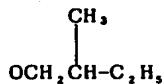
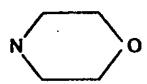
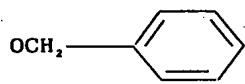
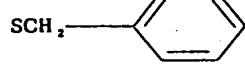
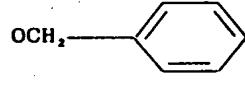
d) Durch Verseifen dieses Acetats mit NaOH in Wasser/Äthanol am Rückfluß erhält man den 50 3-Hydroxy-2'-cyan-4,4'-dichlordiphenyläther, welcher beim Erkalten ausfällt. Fp.: 132°.

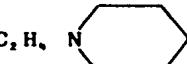
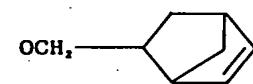
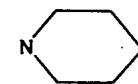
e) 60 g 3-Hydroxy-2'-cyan-4,4'-dichlordiphenyläther und 24 ml 2-Brompropionsäuremethylester werden in 600 ml Äthylmethylketon mit 29,6 g Kaliumcarbonat bei 100° (Badtemperatur) über Nacht gerührt. Nach dem Abfiltrieren von anorganischen Salzen wird das Filtrat zur Trockne eingedampft. Die kristalline Masse wird aus Methanol umkristallisiert. Man erhält 81,7 g 3-(2'-Cyan-4'-chlor-phenoxy)- $\alpha$ -(6-chlorphenoxy)-propionsäure-methylester mit einem Fp. von 105°.



Verbindung Nr.	X, (Cl) <sub>n</sub>	B	physikalische Konstante
1	2 Cl, 4 Cl	-OCH <sub>3</sub>	Kp. 171-172°/0,12 mbar
2	4 Cl	-OCH <sub>3</sub>	$n_D^{25}$ 15590
3	4 CF <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	Kp. 165°/0,01 mbar
4	2 CN, 4 CF <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	Kp. 189°/0,01 Fp. 103-107°
5	2 CN, 4 Cl	-OCH <sub>3</sub>	Fp. 104-105°
6	2 Cl, 4 Cl, 6 Cl	-OCH <sub>3</sub>	Kp. 166°/0,002 mbar
7	2 Cl, 4 Br	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$n_D^{25}$ 15700
8	2 Cl, 4 Cl	-OCH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	Kp. 200°/0,01 mbar
9	2 Cl, 4 Cl, 6 Cl	O---Cyclohexyl-H	Kp. 200°/0,01 mbar
10	2 CN, 4 CF <sub>3</sub> , 6 Cl	OCH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	Kp. 105°/0,01 mbar
11	2 Cl, 4 Cl	OH	Fp. 106-109°
12	4 CF <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> -Biphenyl	Kp. 193°/0,03 mbar
13	2 Cl, 4 Cl	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>3</sub>	Kp. 182-183°/0,02 mbar
14	2 Cl, 4 Cl	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Kp. 180°/0,15 mbar
15	2 Cl, 4 Cl	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	Kp. 175°/0,07 mbar
16	2 Cl, 4 Cl	SCH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	Kp. 208°/0,06 mbar
17	2 Cl, 4 Cl	O iso C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Kp. 167°/0,08 mbar
18	2 Cl, 4 Cl	SCH <sub>3</sub>	Kp. 170°/0,01 mbar
19	2 Cl, 4 Cl	O---Biphenyl-CH <sub>3</sub> -NO <sub>2</sub>	Kp. 173°/0,15 mbar
20	4 CF <sub>3</sub>	O sec C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Kp. 173°/0,15 mbar
21	2 CF <sub>3</sub> , 5 Cl	OCH <sub>3</sub>	Kp. 167°/0,07 mbar
22	3 CF <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	Kp. 183°/0,01 mbar

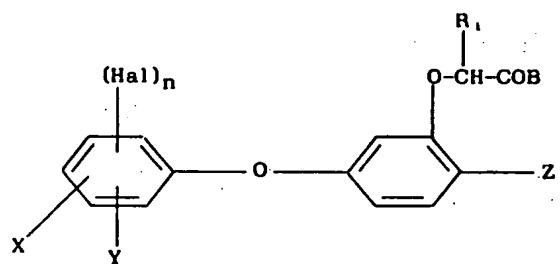
Verbindung Nr.	$X, (Cl)_n$	B	physikalische Konstante
23	2 CN	OCH <sub>3</sub>	Kp. 200°/0,1 mbar
24	2 Cl, 4 CN	OCH <sub>3</sub>	Kp. 200°/0,1 mbar
25	2 CF <sub>3</sub> , 4 CN	OCH <sub>3</sub>	Kp. 200°/0,1 mbar
26	2 CF <sub>3</sub> , 4 Cl	OCH <sub>3</sub>	Kp. 200°/0,1 mbar
27	2 Cl, 4 Br	O <sub>iso</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	$n_D^{25}$ 15597
28	2 CF <sub>3</sub> , 3 Cl	OCH <sub>3</sub>	Kp. 174°/0,02 mbar
29	3 Cl, 4 Cl	OCH <sub>3</sub>	Kp. 200°/0,1 mbar
30	4 Cl	OCH <sub>3</sub>	Kp. 200°/0,1 mbar
31	2 Cl, 4 Cl	OCH <sub>2</sub> - 	Kp. 175-185°/0,03 mbar
32	2 Cl, 4 Cl	N(CH <sub>3</sub> )OCH <sub>3</sub>	Kp. 205°/0,5 mbar
33	2 Cl, 4 Cl	S- 	Fp. 83-85°
34	2 Cl, 4 Cl	O- 	Kp. 177°/0,3 mbar
35	2 Cl, 4 Cl	O iso C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Kp. 200°/0,1 mbar
36	2 Cl, 4 Cl	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	$n_D^{25}$ 15585
37	2 Cl, 4 Cl	OCH <sub>2</sub> CHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Kp. 180°/0,04 mbar
38	2 Cl, 4 Cl	OnC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	$n_D^{25}$ 15431
39	2 Cl, 4 Cl	O sec C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	$n_D^{25}$ 15255
40	2 Cl, 4 Cl	O CH <sub>3</sub> -C=CH	$n_D^{25}$ 15663
41	2 Cl, 4 Cl	O-N=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Fp. 72-73°
42	2 Cl, 4 Cl	O- 	Fp. 81-82°
43	2 Cl, 4 Br	O iso C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	$n_D^{25}$ 15370
44	2 Cl, 4 Br	O iso C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	$n_D^{25}$ 15451
45	3 Cl, 5 Cl	OCH <sub>3</sub>	Kp. 200°/0,01 mbar
46	2 CN, 4 Cl	O sec C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Kp. 200°/0,01 mbar
47	2 CN, 4 Cl	O iso C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Kp. 200°/0,01 mbar

Verbindung Nr.	$X, (Cl)_n$	B	physikalische Konstante
48	2 CN, 4 Cl	O n C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Kp. 200°/0,01 mbar
49	2 CN, 4 Cl	O n C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Kp. 200°/0,01 mbar
50	2 CN, 4 Cl	O, n C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Kp. 200°/0,01 mbar
51	2 CN, 4 Cl	OCH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	Fp. 105-108°
52	2 CN, 4 Cl	OCH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Fp. 65- 67°
53	2 CN, 4 Cl	OCH <sub>2</sub> CH-CH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 	Kp. 200°/0,01 mbar
54	2 Cl, 4 Cl	N 	Fp. 117-119°
55	4 F	OCH <sub>3</sub>	$n_D^{25}$ 15436
56	2 Cl, 4 Cl	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CF <sub>3</sub>	Kp. 153°/0,3 mbar
57	2 Cl, 4 Br	OCH <sub>3</sub>	Fp. 81- 82°
58	2 Br, 4 Cl	OCH <sub>3</sub>	Fp. 75- 77°
59	2 CN, 4 Cl	OCH <sub>2</sub> - 	Fp. 121-122°
60	2 CN, 4 Cl	OCH <sub>2</sub> CECH	Kp. 200°/0,01 mbar
61	2 CN, 4 Cl	SCH <sub>3</sub>	Fp. 79- 80°
63	2 CN, 4 Cl	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Fp. 68- 69°
64	2 Br, 4 Cl	OH	Fp. 112-114°
65	2 CN, 4 Cl	SCH <sub>2</sub> - 	$n_D^{25}$ 16110
66	2 CN, 4 Cl	OCH <sub>2</sub> - 	Kp. 200°/0,01 mbar
67	2 CN, 4 Cl	OH	Fp. 135-136°
68	2 Cl, 4 Cl	OCH(CH <sub>3</sub> )CN	$n_D^{25}$ 15437
69	2 Cl, 4 Cl	OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CN	Kp. 200°/0,01 mbar
70	2 Cl, 4 Cl	OCH <sub>2</sub> CN	Kp. 200°/0,01 mbar
71	2 Cl, 4 Cl	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CN	Kp. 200°/0,01 mbar
72	2 Cl, 4 Cl	CH <sub>3</sub>   OCHCH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	Kp. 178°/0,01 mbar

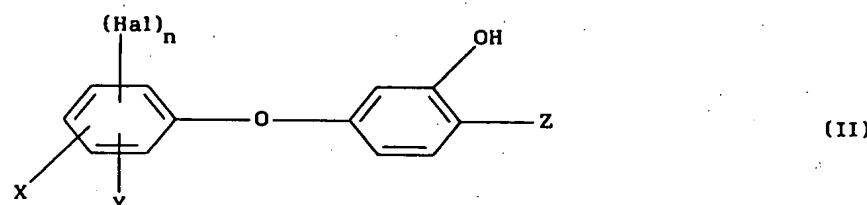
Verbindung Nr.	X, (Cl) <sub>n</sub>	B	physikalische Konstante
73	2 Cl, 4 Cl	OCH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	Fp. 74- 75°
74	2 Cl, 4 Cl	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SCH <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 15766
75	2 Cl, 4 Cl	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N 	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 15555
76	2 Cl, 4 Cl	OCH <sub>2</sub> - 	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 15651
77	2 Cl, 4 Cl	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>3</sub>	Fp. 81- 83°
78	2 Cl, 4 Cl	OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Kp. 200°/0.01 mbar
79	2 Cl, 4 Cl	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	Kp. 200°/0.01 mbar
80	2 Cl, 4 Cl	NH <sub>2</sub>	Fp. 120-121°
81	2 Cl, 4 Cl		Fp. 88- 89°
82	2 Br, 4 CF <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 15325
83	2 Br, 4 CF <sub>3</sub>	O iso C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 15318
84	2 Br, 4 CF <sub>3</sub>	O n C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 15240
85	2 Br, 4 CF <sub>3</sub>	O iso C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 15213
86	2 Br, 4 CF <sub>3</sub>	O sec C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 15196
87	2 Br, 4 CF <sub>3</sub>	OCH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 15179
88	2 Br, 4 CF <sub>3</sub>	OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 15191
89	2 Br, 4 CF <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 15448
90	2 Br, 4 CF <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 15340

## P A T E N T A N S P R U C H :

Verfahren zur Herstellung von neuen  $\alpha$ -(3-Phenoxyphenoxy)alkancarbonsäurederivaten der allgemeinen Formel



worin B eine Gruppe  $-\text{ON}=\text{C}(\text{R}_1)_2$ ,  $-\text{OR}_1$ , oder  $-\text{NR}_1\text{R}_2$ , Hal Halogen, n eine ganze Zahl von 0 bis 3, X Wasserstoff oder die Trifluormethylgruppe, Y Wasserstoff oder die Cyanogruppe, Z Halogen oder die Cyanogruppe, R<sub>1</sub> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>n</sub>-Alkyl, R<sub>2</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>n</sub>-Alkyl und R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>n</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, CF<sub>3</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>n</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>n</sub>-Alkyls-thio, C<sub>1</sub>-C<sub>n</sub>-Alkanoyl, C<sub>1</sub>-C<sub>n</sub>-Alkoxy carbonyl, Bis(C<sub>1</sub>-C<sub>n</sub>-alkyl)amino, Phenyl oder einem 5- bis 6gliedrigen heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls Sauerstoff als weiteres Heteroatom beinhaltet, substituiert ist, C<sub>1</sub>-C<sub>n</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>n</sub>-Alkinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>n</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>n</sub>-Cycloalkenyl, Phenyl, das gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>n</sub>-Alkyl oder NO<sub>2</sub>, ein- oder mehrfach substituiert ist, und R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>n</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>n</sub>-Alkoxyalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>n</sub>-Alkoxy, wobei zwei Alkylreste 10 R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, auch einen Heterocyclus bilden können, der 5 bis 6 Ringglieder hat und gegebenenfalls als weiteres Heteroatom Sauerstoff enthält, bedeuten, mit der Maßgabe, daß, wenn X eine zur Phenoxybindung paraständige Trifluormethylgruppe darstellt, (Hal)<sub>n</sub> und Y nicht in ortho-Stellung zu dieser Phenoxybindung sich befindliche Substituentenkombinationen Chlor-Halogen oder Chlor-Wasserstoff sein dürfen, dadurch ge- 15 kennzeichnet, daß man einen substituierten 3-Hydroxydiphenyläther der allgemeinen Formel



mit einem  $\alpha$ -Halogenalkancarbonsäurederivat der allgemeinen Formel



in Gegenwart einer Base umsetzt, wobei Hal Halogen und R<sub>1</sub>, X, Y, Z und n wie unter Formel (I) definiert sind, und Alk Alkyl bedeutet, wonach man nötigenfalls den erhaltenen Alkylester verseift und die so erhaltene freie Säure neuherlich verestert oder in ein Amid umwandelt.